

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-062105
(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
B32B 15/08
F24C 15/22

(21)Application number : 10-237642

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

(72)Inventor : ARAKI TAKAYUKI
TANAKA YOSHITO
KUMEGAWA MASAHIRO

(54) STRUCTURE HAVING TRANSPARENT LAYER COMPOSED OF FLUORINECONTAINING POLYMER AND REFLECTING SHEET USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat ray-reflecting structure having heat resistance, non-adhering characteristics, stainproof characteristics, chemical resistance, weathering resistance or the like without harming reflecting efficiency.

SOLUTION: A structure is formed by directly adhering a base and a layer composed of a fluorine-containing polymer without using a binder therebetween. An infrared ray permissivity of the layer composed of fluorine-containing polymer is 85% or higher and a contact angle with water of a surface thereof is 95 degrees or more. A decomposition heat resistance temperature of 1% weight loss of the fluorine-containing polymer is 300° C, or higher and a crystalline melting point thereof is 250° C or higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-62105

(P2000-62105A)

(43)公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(51)Int.Cl⁷

B 32 B 27/30

15/08

F 24 C 15/22

識別記号

102

F I

B 32 B 27/30

15/08

F 24 C 15/22

テヤコート(参考)

D 4F100

102B

D

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平10-237642

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(22)出願日 平成10年8月24日(1998.8.24)

(72)発明者 荒木 孝之

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 田中 義人

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素ポリマーからなる透明層を有する構造体とそれを用いた反射板

(57)【要約】

【課題】 反射効率を損なうことなく耐熱性、非粘着性、防汚性、耐薬品性、耐候性などを有する熱線反射構造を得ること。

【解決手段】 基材と含フッ素ポリマーからなる層とがパインダーを介さずに直接接着した構造体であって、含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率が85%以上、表面の対水接触角が95度以上であり、含フッ素ポリマーの1%重量減分解耐熱温度が300°C以上、結晶融点が250°C以上であることを特徴とする構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材と含フッ素ポリマーからなる層とがペインダーを介さずに直接接着した構造体であって、含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率が 85%以上、表面の対水接触角が 95 度以上であり、含フッ素ポリマーの 1% 重量減分解耐熱温度が 300°C 以上、結晶融点が 250°C 以上であることを特徴とする構造体。

【請求項 2】 含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率が 95% 以上である請求項 1 記載の構造体。

【請求項 3】 含フッ素ポリマーからなる層の厚さが 0.01 ~ 5 μm である請求項 1 または 2 記載の構造体。

【請求項 4】 含フッ素ポリマーからなる層の厚さが 2 μm 以下である請求項 3 記載の構造体。

【請求項 5】 含フッ素ポリマーからなる層の表面の対水接触角が 100 度以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の構造体。

【請求項 6】 含フッ素ポリマーの結晶融点が 300°C 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の構造体。

【請求項 7】 基材が赤外線反射率の高い金属板である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の構造体。

【請求項 8】 基材がステンレス材料からなる請求項 7 記載の構造体。

【請求項 9】 基材がアルミニウム系材料からなる請求項 7 記載の構造体。

【請求項 10】 請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の構造体を用いてなる反射板。

【請求項 11】 請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の構造体を用いてなる熱線反射板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性、非粘着性を有する含フッ素ポリマーの層が透明性を維持した状態で基材に接着した構造体に関し、特に含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率を改善した構造体、さらにはその構造体を用いた赤外線反射率を改善した反射板に関する。

【0002】

【従来の技術】電気ストーブ、ガスストーブ、石油ストーブなどのヒーターを有する暖房機器の放熱板や反射板、ガスコンロの放熱板、オーブンレンジ、オーブントースター、魚焼きグリルなどの加熱調理器の内壁などには熱（放射熱）を逃がさないよう、またはある一点に集熱させるため、アルミ溶融メッキ鋼板にプライト加工を施して金属光沢をもたせた部材やステンレス鋼板、鏡類などの反射率の高い部材が用いられている。

【0003】これらの部材は、使用するに従って、錆や腐食や変色、油よごれ・焦げ付きよごれの付着、ほこりの付着・堆積などによって本来の反射率を損ない、熱の集中、エネルギーの利用効率が悪くなってしまう。した

がって、各用途に応じて、非粘着性、防汚性、耐熱性、耐候性、耐薬品性などの性能を有する材料を下地の反射率、光沢を損なわずに基材に施し、放射熱の反射効率を維持することが望まれている。

【0004】一方、含フッ素ポリマーは特に耐熱性、防汚性、非粘着性、耐候性、耐薬品性に優れているため、それらを用いて被覆用の形態とした塗料やフィルムは好ましい材料といえる。とくに、PTFE、PFA、FEP に代表される耐熱性が高く（300°C 以上）、融点が高い（250°C 以上）フッ素樹脂を用いたものは最適な材料とされている。しかし、これらの含フッ素ポリマーは、利用しようとするその優れた非粘着性に起因して、金属などの基板との接着性が充分でないという本質的な問題がある。

【0005】フッ素ポリマーと金属などの基板とを接着させる方法として、たとえば以下の方法がある。

【0006】1. 基材の表面をサンドブラスター処理などで物理的に粗面化する方法。

【0007】2. 耐熱性エンジニアリングプラスチックや金属粉末等を主成分とするプライマー層を基材とフッ素ポリマーの間に設ける方法。

【0008】3. フッ素ポリマーをフィルムの形態とし、接着面にナトリウムエッチングなどの化学的表面処理を行う方法。

【0009】4. 接着剤を用いる方法。

【0010】これらの方法を、単独で、また組み合わせて行うことが知られている。1、2については、これらの処理を行うだけで基材の反射率が大幅に低下してしまう。また、3についてはフィルムの着色が起きて積層体の反射率を低下させるし、透明な表面処理が可能となつても、これだけでは接着力が不充分で、高温での使用時に熱変形で剥離てしまい、結局 1、2、4 の方法と組み合わせなくてはならず、基材の反射率を大幅に低下させる。4 については、接着剤自体に透明性がなく反射率を低下させたり、耐熱が不充分で高温での使用時に、着色、白化したり、発泡、剥離を起こし、反射率が低下する。

【0011】また、上記の方法を組み合わせて外観上透明な被覆が可能となつても、金属表面の処理により金属自体の反射率を低下させたり、接着層として用いた材料やその上に被覆するフッ素ポリマー自体の赤外線の吸収（損失）、基材と接着層とフッ素ポリマー層の各界面における赤外線の吸収（損失）等により、充分な熱線反射率が得られないものである。

【0012】つまり、基材の熱の反射を妨げずに、含フッ素ポリマーからなる透明層を基材に接着させ、耐熱性と非粘着性を付与した構造体は得られていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記の事実に鑑み、本発明の目的は、主として熱を反射させる目的で利用され

る基材に含フッ素ポリマーからなる層を被覆した構造体であって、その基材が持っている反射効率を低下させないで、耐熱性、非粘着性、防汚性、耐薬品性、耐候性などの機能を基材に付与した構造体を提供することにある。またさらに、これらの構造体を用いた反射板や熱線反射板を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材と含フッ素ポリマーからなる層とがペイントを介さずに直接接着した構造体であって、含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率が85%以上、表面の対水接触角が95度以上であり、含フッ素ポリマーの1%重量減分解耐熱温度が300°C以上、結晶融点が250°C以上であることを特徴とする構造体に関する。

【0015】この場合、含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率が95%以上であるのが好ましい。

【0016】また、含フッ素ポリマーからなる層の厚さが0.01~5μmであるのが好ましい。

【0017】また、含フッ素ポリマーからなる層の厚さが2μm以下であるのが好ましい。

【0018】また、含フッ素ポリマーからなる層の表面の対水接触角が100度以上であるのが好ましい。

【0019】また、含フッ素ポリマーの結晶融点が300°C以上であるのが好ましい。

【0020】また、基材が赤外線反射率の高い金属板であるのが好ましい。

【0021】また、基材がステンレス材料からなるのが好ましい。

【0022】また、基材がアルミニウム系材料からなるのが好ましい。

【0023】本発明はまた前記構造体を用いてなる反射板にも関する。

【0024】さらに本発明は、前記構造体を用いてなる熱線反射板にも関する。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明者らは、前記目的を達成するために検討を重ねた結果、耐熱性、非粘着性を有する特定の含フッ素ポリマーの層をペイントなどの接着層を介さずに直接基材に接着させて得られる構造体が、基材の持っている反射率を最も効果的に損失なく發揮し得ることを見出した。

【0026】本発明で用いる含フッ素ポリマーの層は、赤外線透過率が85%以上であり（要件1）、かつ表面の対水接触角が95度以上であること（要件2）を必要とする。さらに前記層を構成する含フッ素ポリマーについては、1%重量減分解耐熱温度が300°C以上であり（要件3）、かつ結晶融点が250°C以上である（要件4）ことを必要とする。

【0027】赤外線透過率に関しては、含フッ素ポリマーからなる層全体で赤外線透過率が85%以上のもので

あればよく、赤外線透過率は赤外吸収スペクトル装置で測定される4000~400Åの波長範囲の積分平均値で表す。85%を下回ると、熱エネルギーが基材に達するまでに、あるいは基材に反射して空気中に出て行くまでに損失してしまい、充分な反射効率が得られなくなる。特に好ましくは、含フッ素ポリマーからなる層が95%以上の赤外線透過率を持つものである。

【0028】対水接触角に関して、本発明における含フッ素ポリマーからなる層は、表面の対水接触角が95度以上のものである。これは、低い接触角のものは、非粘着性や防汚性が悪く、使用時にごみや汚れが付着し、それによって構造体の反射効率を低下させてしまうからである。また、用途によって異なるが、加熱調理器など、油や食材のこびり付きや焦げ付きの可能性の高いものは100度以上の対水接触角を持つものが好ましい。

【0029】含フッ素ポリマーからなる層は充分な耐熱性を有することが必要であり、この耐熱性を示す1%重量減分解耐熱温度はD T G A分析装置を用いて測定される。本発明における含フッ素ポリマーは空気中で1%重量が減少する温度が300°C以上のものであり、熱分解温度が低いものは、熱を反射する本発明の目的にとってそもそも不適当であり、高温にさらされる暖房用ヒーター、加熱調理器等の使用時に、前記層の発泡や剥離、着色が生じ前記層の赤外線透過率自体を85%未満に低下させ、構造体自体の反射効率を低下させてしまう。本発明においては、実際の用途によって若干異なるが、好ましくは320°C以上、最も好ましくは330°C以上の1%重量減分解耐熱温度を持つものを用いる。

【0030】結晶融点について、本発明において含フッ素ポリマーからなる層を構成する含フッ素ポリマーは、250°C以上といった高い結晶融点を有するものである。融点が低すぎると、高温での使用時において前記層が融解し形状が安定に保たれなかったり、前記層の機械的強度が極端に低下したりして、耐摩耗性が悪くなったり、傷が付きやすくなったりする。用途によって異なるが、特に好ましくは結晶融点が300°C以上のものがよい。

【0031】前記要件1および2を満たす含フッ素ポリマーからなる層を提供し得る、前記要件3および4を満たす含フッ素ポリマーとしては、具体的にはテトラフルオロエチレンを主成分とする含フッ素重合体が好ましい。さらに具体的には、以下のものがあげられる。

【0032】（1）テトラフルオロエチレン単独重合体（P T F E）またはテトラフルオロエチレン99.7モル%以上含有するテトラフルオロエチレン共重合体（いわゆる変性P T F E）。

【0033】この含フッ素ポリマーは耐熱性、耐薬品性、非粘着性が最も優れており、さらに摺動性（低摩擦性、耐摩耗性）を有する点で優れている。

【0034】（2）テトラフルオロエチレン85~9

9. 7モル%と式(1) :



[R_x は CF_2 、 OR_x^1 (R_x^1 は炭素数1~5のパーフルオロアルキル)]で表される単量体0.3~1.5モル%との重合体。具体的にはテトラフルオロエチレンとバーフルオロ(プロピルビニルエーテル)との共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンとバーフルオロ(プロピルビニルエーテル)とヘキサフルオロプロピレンとの3元共重合体、テトラフルオロエチレンとバーフルオロ(プロピルビニルエーテル)とバーフルオロ(メチルビニルエーテル)との3元共重合体などがあげられる。

【0035】これらの含フッ素ポリマー(2)は含フッ素ポリマー(1)とほぼ同等の耐熱性、耐薬品性、非粘着性を有し、さらに透明性を有する点ならびに溶融可能であり、塗料の形態で塗布しても熱により透明化および表面平滑化が可能な点で優れている。

【0036】(3)テトラフルオロエチレン40~80モル%、エチレン20~60モル%、その他の共重合体可能な単量体0~1.5モル%との重合体(ETFE)。

【0037】この含フッ素ポリマーは優れた耐熱性、防汚性、耐候性をもち、透明性に優れている点、さらに優れた機械的強度を有し、硬く強靭である点、ならびに溶融流動性が優れているため比較的の低温での加工が可能で、樹脂系の基材との複合化(積層など)が容易である点で優れている。

【0038】本発明の構造体における含フッ素ポリマーからなる層は、含フッ素ポリマーをマトリックスとした連続層であることが好ましく、基本的には含フッ素ポリマーのみからなるフィルム状に成膜された被膜であることが好ましく、透明性や反射率を低下させずに含フッ素ポリマーの非粘着性、防汚性、撥水性、低摩擦性などの優れた表面特性を最も好ましく利用できる。

【0039】また、含フッ素ポリマーをマトリックスとした連続層に、構造体としたときの反射率や含フッ素ポリマーの優れた特性を低下させない範囲で、無機や有機の充填剤を分散させることもできる。たとえば含フッ素ポリマーの層の機械特性、耐摩耗性の改善を目的として、微粒子状のシリカ類(コロイダルシリカなど)を連続層中に分散させてもよい。

【0040】つぎに基材について説明する。本発明の構造体は、上記の含フッ素ポリマーを基材に接着させてなるものであり、基材は用途に応じて種々選択されるが、本発明の構造体においては基材は放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーを移動、伝達させる目的で用いられるもので、その際熱エネルギーの損失の少ない基材から選ばれる。具体的には、熱の反射(反射板)に用いられる基材、熱の捕集(集熱板)に用いられる基材等が一般的である。

【0041】たとえば、熱の反射を目的とする場合の基材としては、反射率の高い金属板が好ましい、具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、銀などの金属あるいはこれらの金属を含む合金類が好ましくあげられる。

【0042】合金類の具体例としては、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、ペーマロイなどの合金鋼、Al-C1、Al-Mg、Al-Si、Al-Cu-Ni-Mg、Al-Si-Cu-Ni-Mgなどのアルミニウム合金、黄銅、青銅(ブロンズ)、ケイ素青銅、ケイ素黄銅、洋白、ニッケル青銅などの銅合金、ニッケルマンガン(Dニッケル)、ニッケル-アルミニウム(Zニッケル)、ニッケル-ケイ素、モネルメタル、コンスタンタン、ニクロムインコネル、ハステロイなどのニッケル合金などがあげられる。

【0043】さらにアルミニウム系金属については、純アルミニウム、アルミニウムの酸化物、Al-Cu系、Al-Si系、Al-Mg系およびAl-Cu-Ni-Mg系、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金、高力アルミニウム合金、耐食アルミニウム合金などの鋳造用または展伸用のアルミニウム合金を用いることができる。

【0044】さらにまたは鉄系金属としては、純鉄、酸化鉄、炭素鋼、Ni鋼、Cr鋼、Ni-Cr鋼、Cr-Mo鋼、Ni-Cr-Mo鋼、ステンレス鋼、ケイ素鋼、ペーマロイ、不感磁性鋼、磁石鋼、錆鉄類などを用いることができる。またさらに金属表面に反射性の他の金属をメッキしたもの、たとえばアルミニウムメッキ鋼板、亜鉛ニッケルメッキ鋼板、亜鉛アルミニウム鋼板など、浸透法、溶射法により他の金属を被膜したものなどでもよい。

【0045】また、金属表面の反射率を低下させない範囲で金属の腐食防止などを目的として、金属表面に電気メッキ、溶融メッキ、クロマイジング、シリコナイジング、カラライジング、シェラダイジング、溶射などを施して他の金属を被膜したり、リン酸塩処理によりリン酸塩被膜を形成させたり、陽極酸化や加熱酸化により金属酸化物を形成させたり、電気化学的防食を施した基材へも接着できる。

【0046】さらに、接着性をさらに向上させることを目的として、金属基材表面をリン酸塩、硫酸、クロム酸、シュウ酸などによる化成処理を施してもよい。

【0047】また、さらに上記アルミニウムまたはアルミニウム合金系基材のほか、表面の反射率を低下させない範囲でその表面に防食、表面硬化、接着性の向上などを目的に、苛性ソーダ、シュウ酸、硫酸、クロム酸を用いた陽極酸化を行なって酸化皮膜を形成させたもの(アルマイド)や、その他前述の表面処理を施したものも用いることも出来る。

【0048】特に熱の反射を目的とする構造体を得る場

合、これらの金属類の中から赤外線反射率が70%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上のものが選ばれ、アルミニウム系金属、ステンレス鋼、アルミニウム溶融メッキ鋼、あるいはこれらにプライト加工など金属光沢をもたせる表面処理を施したもののが好ましく、とくに、耐熱性や耐食性を必要とする用途には、ステンレス鋼あるいはそれらの上記の表面処理加工を行った材料が特に好ましい。

【0049】また、金属類以外にも、ガラス系の材料、ガラスに反射率の高い金属類を蒸着などで積層した材料（たとえば鏡類）、シリコン系材料（単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン）なども用いることが出来る。

【0050】本発明の構造体は、前述の含フッ素ポリマーからなる層と、上記基材が充分に接着している必要がある。必要な接着力は、用途、使用部位、使用環境によって異なるが、接着強度が測定できるならば基材に対して90度剥離試験で0.5kgf/cm以上、好ましくは1.0kgf/cm以上、特に好ましくは1.5kgf/cmの接着強度を持つものが好ましい。また直接剥離強度を測定するのが困難な場合、たとえばJIS K 5400に規定されている塗板の基盤目試験で90/100マス以上密着していること（初期密着していること）、ラビングテスターを用いて250g/cm²の荷重での100往復以上の耐摩耗試験でも密着していること（耐耗耗性があること）、95℃以上の热水浸漬試験において10時間以上密着していること（耐久性があること）などの条件のいずれか1つ以上、好ましくはすべてを満たしていることが好ましい。

【0051】基材の熱エネルギーの反射率を維持し、基材と含フッ素ポリマー層を接着させ、熱エネルギーの反射率の高い構造体を得るために、基材と含フッ素ポリマー層をバインダー層などを介さずに直接接着させることが好ましい。

【0052】その手法としては、含フッ素ポリマー層に用いる含フッ素ポリマーの分子構造内に、基材との接着に寄与する官能基を導入することが好ましい。

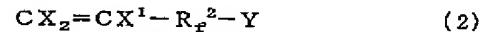
【0053】基材との接着に寄与する官能基としてはヒドロキシル基、カルボキシル基もしくはカルボン酸塩、スルホン酸基もしくはスルホン酸塩、エポキシ基、シアノ基などが好ましく、これらの少なくとも1種以上を含フッ素ポリマーの分子末端または側鎖に含有するものが好ましい。なかでも、ヒドロキシル基が耐熱性も良好で、基材に直接強固に反射率も低下させないで接着させることができあり好ましい。

【0054】具体的には、官能基を有する含フッ素ポリマーが（a）前述のいずれかの官能基を有するエチレン性单量体の少なくとも1種の单量体0.05～50モル%と（b）前記官能基を有さない含フッ素エチレン性单量体50～99.95モル%とを共重合してなる含フッ

素ポリマーであることが好ましい。

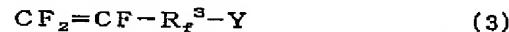
【0055】上記の官能基を有するエチレン性单量体（a）が前述のいずれかの官能基を有する含フッ素エチレン性单量体の少なくとも1種の单量体であることが、含フッ素ポリマーからなる層の耐熱性、非粘着性、基材との接着性を低下させない点で好ましい。

【0056】この含フッ素ポリマー（官能基含有含フッ素エチレン性重合体）を構成する成分の1つである前記官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）としては式（2）：

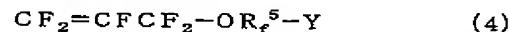


〔式中、Yは-CH₂OH、-COOH、カルボン酸塩、-SO₃H、スルホン酸塩、エポキシ基または-CN、XおよびX¹は同じかまたは異なり水素原子またはフッ素原子、R_f²は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基、炭素数1～40の含フッ素オキシアルキレン基、炭素数1～40のエーテル基を含む含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む含フッ素オキシアルキレン基を表す〕で示される官能基含有含フッ素エチレン性单量体であるのが好ましい。

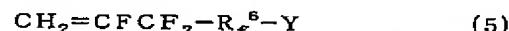
【0057】また、官能基含有含フッ素エチレン性单量体（a）の具体例としては、式（3）：



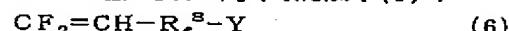
〔式中、Yは式（2）のYと同じ、R_f³は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基またはOR_f⁴（R_f⁴は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～40のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基）を表わす〕、式（4）：



〔式中、Yは式（2）のYと同じ、R_f⁵は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基を表わす〕、式（5）：



〔式中、Yは式（2）のYと同じ、R_f⁶は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基、またはOR_f⁷（R_f⁷は炭素数1～39の2価の含フッ素アルキレン基または炭素数1～39のエーテル結合を含む2価の含フッ素アルキレン基）を表わす〕、または式（6）：



〔式中、Yは式（2）のYと同じ、R_f⁸は炭素数1～40の2価の含フッ素アルキレン基〕で示されるものなどがあげられる。

【0058】式（3）～式（6）の官能基含有含フッ素エチレン性单量体が、官能基を有さない含フッ素エチレン性单量体（b）との共重合性が比較的良好な点で、また、共重合してえられた重合体の耐熱性を著しく低下させない理由で好ましい。

【0059】これらのなかでも、官能基を有さない含フッ素エチレン性单量体（b）との共重合性や、えられた

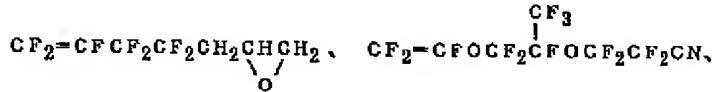
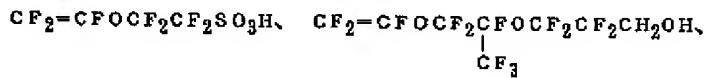
重合体の耐熱性の面より式(3)、式(5)の化合物が好ましく、とくに式(5)の化合物が好ましい。

【0060】式(3)で示される官能基含有フッ素エ

チレン性単量体として、さらに詳しくは

【0061】

【化1】

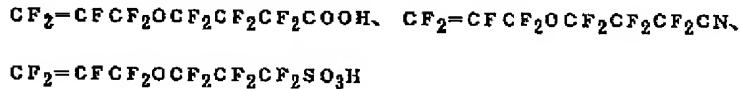


【0062】などが例示される。

【0063】式(4)で示される官能基含有フッ素単量体としては、

【0064】

【化2】

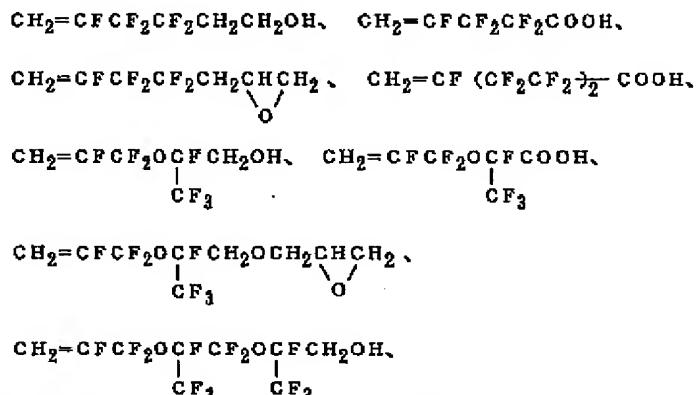


【0065】などが例示される。

【0066】式(5)で示される官能基含有フッ素単量体としては、

【0067】

【化3】

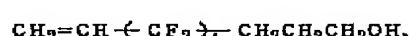


【0068】などが例示される。

【0069】式(6)で示される官能基含有フッ素単量体としては、

【0070】

【化4】

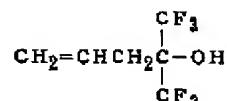


【0071】などが例示される。

【0072】その他

【0073】

【化5】



【0074】などもあげられる。

【0075】官能基含有フッ素エチレン性重合体中の官能基含有フッ素エチレン性単量体(a)の含有率は、重合体中の単量体の全量の0.05~50モル%である。構造体に用いられる基材表面、種類、形状、塗装方法、条件、目的や用途などの違いにより適宜選択されるが、好ましくは0.05~20モル%、特に好ましく

は0.1～10モル%である。

【0076】単量体(a)の含有率が0.05モル%未満であると、基材の表面との接着性が充分えられにくく、温度変化や薬品の浸透などにより剥離などを起こしやすい。また、50モル%を超えると耐熱性を低下させ、高温で焼成時または高温での使用時に、接着不良や着色、発泡、ピンホールなどが発生し、熱エネルギーの反射効率を低下させたり、含フッ素ポリマーからなる層の剥離や熱分解生成物の溶出などを起こしやすい。

【0077】官能基含有含フッ素エチレン性単量体

(a)と共に重合する官能基を含有しない含フッ素エチレン性単量体(b)は公知の単量体より適宜選択することができ、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、防汚性、低摩擦性を含フッ素ポリマーに与える。

【0078】具体的な含フッ素エチレン性単量体(b)としては、テトラフルオロエチレン、式(1)： $\text{CF}_2 = \text{CF R}_f$ [R_fはCF₃またはOR_f⁻¹ (R_f⁻¹は炭素数1～5のパーカルオロアルキル基)を表わす]、クロロトリフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、フッ化ビニル、ヘキサフルオロイソブテン、

【0079】

【化6】



【0080】(式中、X²は水素原子、塩素原子またはフッ素原子から選ばれる、nは1～5の整数)などがあげられる。

【0081】また、官能基含有含フッ素エチレン性単量体(a)と前記官能基を有さない含フッ素エチレン性単量体(b)に加えて、耐熱性や、非粘着性を低下させない範囲でフッ素原子を有さないエチレン性単量体を共重合してもよい。このばかりいフッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐熱性を低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ぶことが好ましく、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテンなどがあげられる。

【0082】含フッ素単量体(b)は、上記例示のなかから本発明の構造体に用いられる含フッ素ポリマーの耐熱性、融点および得られる層の対水接触角に接合するように選択でき、特に(a)を除く単量体組成が前述の

(1) PTFE、(2) PFA、FEPに代表されるパーカルオロ系共重合体、(3) ETFEなどの組成になるように含フッ素単量体(b)を選択して(a)と共に重合することが好ましく、(1)～(3)それぞれの前述の含フッ素重合体の優れた性質に加え、基材への接着性を付与することができる。

【0083】本発明の構造体に用いられる含フッ素ポリマーは、ポリマーを構成する単量体を従来からの重合法で(共)重合することによってうつることができる。その中でも主としてラジカル共重合体による方法が用いいら

れる。すなわち重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機、無機ラジカル重合開始剤、熱、光あるいは電離放射線などによって開始される。重合の種類も溶液重合、パルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は、重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度によって制御される。生成する共重合体の組成は、仕込みモノマーの組成によって制御可能である。

【0084】さらに、本発明者らは、鋭意検討の結果、前述の含フッ素ポリマーからなる層(薄膜)を基材に接着させることを可能とし、その結果、ある特定の厚さの含フッ素ポリマーの層が基材と直接接着させてなる構造体が、熱エネルギーの損失を低減させるのに効果的であることを見出した。

【0085】つまり、本発明の構造体においては含フッ素ポリマーからなる層の厚さが0.01～5μmであることが好ましい。含フッ素ポリマーの層の厚さが大きすぎると、放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーが含フッ素ポリマーの層を通過するとき損失してしまい、構造体としての熱反射率を低下させてしまう。含フッ素ポリマーの層が薄すぎると、非粘着性が不充分であったり、充分であっても、耐摩耗性が悪く非粘着の耐久性が低下する。またさらに、熱エネルギーの伝達効率の向上の点で含フッ素ポリマーからなる層の厚さは好ましく2μm以下、さらに1μm以下であることが特に好ましい。

【0086】含フッ素ポリマーの好ましい形態(ディスバージョン)について、本発明の構造体を得るために、含フッ素ポリマーをいかなる形態で基材に適用しても良いが、含フッ素ポリマーからなる塗料(または表面処理剤)やフィルムの形態で用いられる。なかでも、塗料の形態で基材に被覆する方法が、上記のように薄膜の含フッ素ポリマーの層を効率よく基材に形成できるため好ましい。含フッ素ポリマーをフィルムの形態に成形して適応する方法は、5μm以下、特に2μm以下の薄膜として含フッ素ポリマーからなる層を均一に基材に接着させることは困難である。

【0087】本発明の構造体を得るために、基材に塗料(または表面処理剤)の形態で適用する場合、含フッ素ポリマーの水性分散体、有機溶剤分散体、粉体、オルガノゾル、オルガノゾルの水性分散体などの形態をとり得る。なかでも、含フッ素ポリマーの微粒子が水中に分散された水性分散体組成物の形態を用いるのが、基材に含フッ素ポリマーの層を均一に、特に薄膜に形成することが出来る点で好ましい。

【0088】この水性分散性のなかには、微粒子の分散安定性を高めるための界面活性剤を配合されていても良い。また、構造体としたときの含フッ素ポリマーの層の透明性や赤外線透過率を低下させたり、非粘着性、耐熱

性を低下させない範囲で、消泡剤、粘度調節剤、レベリング剤などの添加剤を添加しても良い。

【0089】水性分散体組成物中の含フッ素ポリマーは前述の含フッ素ポリマーが粒径で0.01～1.0μmの微粒子状で分散されており、含フッ素ポリマーの層をより均一に、薄膜として基材上に形成するために、粒径は0.3μm以下であることが好ましく、特に0.1μm以下であることが好ましい。

【0090】水性分散体組成物中の含フッ素ポリマーの含有量は1～70%の範囲で選択され、一般には組成物の粘度や塗装方法に応じて上記のような薄膜を形成するのに適するように調整される。

【0091】水性分散体は、種々の方法で製造することができる。具体的にはたとえば、・懸濁重合法などでえられた官能基を有する含フッ素ポリマーの粉末を微粉砕し、それを水性分散媒中へ、界面活性剤によって均一に分散させる方法、・乳化重合法により重合と同時に含フッ素水性分散液を製造し、必要に応じてさらに界面活性剤や添加剤を配合する方法などがあげられるが、生産性や品質面（小粒径化や、均一粉径化）から、乳化重合法により直接水性分散液を製造する方法が好ましい。

【0092】塗装方法は特に限定されず、はけ塗り、スプレー、ロールコート、フローコート法など通常の塗料の塗装方法を採用できる。また薄膜化を目標として、ディップコーティング、スピンドルコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、エアドクターコーティング、ロッドコーティング、トランスペアロールコーティング、リバースロールコーティングなどの方法が採用できる。たとえば、これらの方法で上記の水性分散体組成物などを塗布後、乾燥し、含まれる含フッ素ポリマーの種類に応じて、含フッ素ポリマーの融点以上で焼成することによって、均一な含フッ素ポリマーの層を薄膜として構造体に与えることが出来る。

【0093】本発明の構造体は用途に応じて種々の形状をとり得る。本発明の構造体を得るために、基材を所望の形状に加工した後、含フッ素ポリマーからなる層を形成してもよいし、たとえば平板状の基材に含フッ素ポリマーからなる層を形成した後、曲げ、プレス、絞りなどの後加工を行ない、所望の形状とすることもできる。

【0094】上記の方法で得られた本発明の構造体は、放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの移動、伝達に対して熱エネルギーの損失を少なく維持した状態で、さらに優れた耐熱性と非粘着性・防汚性・耐薬品性などの機能を付与した構造体であり、エネルギー効率を長期にわたって維持することができるものである。したがって、本発明の構造体は、反射板として種々の用途に用いることが出来、さらに放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの移動、伝達の効率が高いことから、熱線反射板として種々の用途に用いることが出来る。

【0095】本発明の構造体を反射板、さらに熱線反射板として利用するためには、構造体の含フッ素ポリマーの層を通過する赤外線反射率が60%以上、さらに好ましくは70%以上、特に80%であることが好ましい。また、本発明の構造体を用いることによってこれらの赤外線反射率の達成を可能にするものである。

【0096】本発明の構造体を用いる熱線反射板は、含フッ素ポリマーに由来する優れた耐熱性、非粘着性、防汚性、耐薬品性と優れた放射熱、輻射熱、赤外線などの熱エネルギーの反射効率を利用して以下の用途に適用可能である。

【0097】①加熱調理器

電気オーブン、電気オーブンレンジ、電気オーブントースター、電子レンジ、製パン用オーブン、ガスオーブン、電磁レンジ、ロースター、魚焼き器、ガスグリル、電気グリルなどの加熱調理器の内壁（たとえば金属基材部分）および扉内面（たとえばガラス基材部分）に適用することによって、食材、油汚れ、焦げ付きの付着防止と、除去の簡便性に効果的に作用するとともに、良好な熱線反射性を利用して損失を少なく均一に食材に熱を伝えることが出来るため、調理時間の短縮化や省エネルギー化に効果的に作用する。

【0098】②暖房機器

電気ストーブ類、ガスストーブ類などの暖房機器のヒーターの反射板に適用することによって、ほこりや汚れの付着防止、除去の簡便性に効果的に作用すると共に、良好な熱線反射性を利用して暖房時間の短縮、省エネルギー化に効果的に作用する。

【0099】本発明の構造体は上記の熱線反射板としての用途以外にも紫外線反射、可視光線反射を必要とした用途にも利用可能である。また、本発明の構造体は、基材を選択することによって反射性を利用した用途以外にも利用できる。たとえば含フッ素ポリマーと熱の吸収性の高い基材との構造体を用いて吸熱板として、またこれらを用いた用途などに効果的に利用できる。

【0100】

【実施例】製造例1（ヒドロキシル基を有するPFAからなる水性分散体の製造）

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた3リットルステンレス製オートクレーブに純水1500ml、ペーフルオロオクタン酸アンモニウム13.5gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、エタンガス20mlを仕込んだ。

【0101】ついで、ペーフルオロー（1,1,9,9-テトラハイドロー-2,5-ビストリフルオロメチル-3,6-ジオキサー-8-ノネノール）（式（7））

【0102】

【化7】



【0103】の1. 8 g、バーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）16. 5 gを、窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を70°Cに保った。

【0104】攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス（TFE）を内圧が8. 5 kgf/cm²Gとなるように圧入した。

【0105】ついで、過硫酸アンモニウム0. 15 gを水5. 0 gに溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7. 5 kgf/cm²Gまで低下した時点でテトラフルオロエチレンガスで8. 5 kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0106】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約40 g消費されるごとに、前記のヒドロキシ基を有する含フッ素エチレン性単量体（前記式（7）で示される化合物）の1. 9 gを計9回（計17. 1 g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約400 g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出し、青みかかった半透明の水性分散体1950 gをえた。

【0107】えられた水性分散体中のポリマーの濃度は21. 7%、動的光散乱法で測定した粒子径は74 nm



【0112】1. 8 gを窒素ガスを用いて圧入し系内の温度を70°Cに保った。攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレン（TFE）を内圧8. 5 kgf/cm²Gとなるように圧入した。

【0113】ついで、過硫酸アンモニウム0. 15 gを水5. 0 gに溶かした溶液を窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7. 5 kgf/cm²Gまで低下した時点で、テトラフルオロエチレンガスで8. 5 kgf/cm²Gまで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0114】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら重合開始からテトラフルオロエチレンガスが40 g消費されるごとに、前記のカルボキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体（式（8）で示される化合物）の1. 8 gを計3回（計5. 4 g）圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが160 g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーを放出した。水性分散体1670 gをえた。えられた水性分散体中のポリマーの濃度は10. 0%、粒子径は79. 0 nmであった。

【0115】製造例1と同様にして、水性分散体の一部

であった。また、えられた水性分散体の一部をとり凍結凝析を行ない、析出したポリマーを洗浄、乾燥し白色固体を単離した。えられた共重合体の組成は、¹⁹F-NMR分析、IR分析により、TFE/PPVE/（式（7）で示されるヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体）=98. 0/1. 0/1. 0モル%であった。

【0108】また赤外スペクトルは3620~3400 cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測され、DSC分析により、Tm=318°C、DTGA分析により1%熱分解温度Td=379°Cであった。

【0109】製造例2（カルボキシル基を有するPFAからなる水性分散体の製造）

製造例1と同じオートクレーブに純水1500 ml、バーフルオロオクタン酸アンモニウム9. 0 gを入れ、窒素ガスで充分置換したのち真空にし、エタンガス20 m³を仕込んだ。

【0110】ついで、バーフルオロー（9, 9-ジハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネン酸）（式（8））：

【0111】

【化8】

をとり白色固体を単離した。同様にしてえられた白色固体を分析した。

【0116】TFE/PPVE/（式（8）のカルボキシル基を有する含フッ素単量体）=98. 8/1. 2モル%

Tm=310°C

1%熱分解温度Td=313°C

なお、赤外スペクトルは3680~2800 cm⁻¹に-OH、1790 cm⁻¹にC=Oの特性吸収が観測された。

【0117】製造例3（官能基を有しないPFAの水性分散体の合成）

製造例1において、バーフルオロー（1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサー-8-ノネノール）（式（7）で示される化合物）を用いなかったこと以外は、製造例1と同様にして乳化重合を行い、官能基を含まないPFAの水性分散体1920 gをえた。

【0118】水性分散体中のポリマーの濃度は21. 6%、粒子径は156 nmであった。製造例1と同様に白色固体を単離し、分析した。

【0119】TFE/PPVE=99. 3/0. 7モル

%

T_m = 317°C

1%熱分解温度T_d = 479°C

なお赤外スペクトルでは-OHの特性吸収は観測されなかった。

【0120】製造例4（塗料用水性分散体の作製）

製造例1で得られたヒドロキシル基を有するPFAの水性分散体に、ノニオン性界面活性剤ノニオンHS-208をヒドロキシル基を有するPFAのポリマー重量に対して9.0重量%になるように加え、均一に攪拌した。この溶液をポリマー濃度で4.0%まで濃縮した。

【0121】製造例5（ヒドロキシル基を有するPFAの合成）

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた6リットルのガラスライニング製オートクレーブに純水1500mlを入れ、窒素ガスで充分置換したのち、真空にし、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン(R-114)1500gを仕込んだ。

【0122】ついで、パーフルオロー(1, 1, 9, 9-テトラハイドロ-2, 5-ビストリフルオロメチル-3, 6-ジオキサ-8-ノネノール)(式(7)で示される化合物)の5.0g、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)130g、メタノール180gを窒素ガスを用いて圧入し、系内の温度を35°Cに保った。

【0123】攪拌を行ないながらテトラフルオロエチレンガス(TFE)を内圧が8.0kgf/cm²Gとなるように圧入した。ついで、ジーn-プロピルバーオキシジカーボネートの50%メタノール溶液0.5gを窒素を用いて圧入して反応を開始した。重合反応の進行に伴って圧力が低下するので、7.5kgf/cm²Gまで低下した時点でのテトラフルオロエチレンガスで8.0kgf/cm²まで再加圧し、降圧、昇圧を繰り返した。

【0124】テトラフルオロエチレンの供給を続けながら、重合開始からテトラフルオロエチレンガスが約60g消費されるごとに、前記ヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体(前記式(7)で示される化合物)の2.5gを計9回(計22.5g)圧入して重合を継続し、重合開始よりテトラフルオロエチレンが約600g消費された時点で供給を止めオートクレーブを冷却し、未反応モノマーおよびR-114を放出した。

【0125】えられたポリマーを水洗、メタノール洗浄を行なったのち、真空乾燥することにより710gの白色固体をえた。えられたポリマーの組成は¹⁹F-NMR分析、IR分析によりTFE/PPVE/(式(7)で示されるヒドロキシル基を有する含フッ素エチレン性単量体)=97.0/2.0/1.0モル%であった。また、赤外スペクトルは3620~3400cm⁻¹に-OHの特性吸収が観測された。DSC分析によりT_m=3

05°C、DTGA分析により1%熱分解温度T_d=375°Cであった。高化式フローテスターを用いて直径2mm、長さ8mmのノズルを用い、372°Cで予熱5分間、荷重7kgf/cm²でメルトフローレートを測定したところ32g/10minであった。

【0126】製造例6（ヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料の製造）

製造例5でえたヒドロキシル基を有するPFA粉末(見掛比重0.5、真比重2.1、平均粒径600ミクロン)をローラーコンパクター(新東工業(株)製BCS-25型)で幅60mm、厚さ5mmのシート状に圧縮した。つぎに解碎機で約10mm径に解碎し、さらに粉碎機(奈良機械製作所製コスママイザN-1型)を用いて、室温で11000rpmで微粉碎した。つぎに分级機(新東京機械(株)製ハイボルダー300SD型)で170メッシュ(88ミクロン目開き)以上の粗粒子を取り除き、ヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料をえた。その粉末の見掛け密度は0.7g/ml、平均粒径20μmであった。

【0127】製造例7（ヒドロキシル基を有するPFAの押出によるフィルムの作製）

製造例4でえた白色固体から2軸押出機(東洋精機(株)製ラボプラスミル)を用いて350~370°Cで押出しを行いペレットを作製した。そのペレットを用い、単軸押出機(東洋精機(株)ラボプラスミル)にて360°C~380°C、ロール温度120°Cで押出を行ない、幅10cm、厚さ50μmのフィルムをえた。

【0128】製造例8

攪拌機、バルブ、圧力ゲージ、温度計を備えた1リットルのステンレス製オートクレーブに、酢酸ブチル250g、ビバリン酸ビニル(VPi)36.4g、フッ素を有さないヒドロキシル基含有単量体として、4-ヒドロキシルブチルビニルエーテル(HBVE)32.5g、イソブロボキシカルボニルバーオキサイド4.0gを仕込み、0°Cに氷冷し、窒素ガスで充填置換したのち真空にし、イソブチレン(IB)47.5gとテトラフルオロエチレン(TFE)142gを仕込んだ。

【0129】攪拌を行ながら40°Cに加熱し、30時間反応させ、反応容器内圧力が2.0kgf/cm²以下に下がった時点で反応を停止した。オートクレーブを冷却し、未反応のガスマノマーを放出したところ、含フッ素ポリマーの酢酸ブチル溶液がえられた。ポリマー濃度は4.5%であった。

【0130】えられた含フッ素ポリマーの酢酸ブチル溶液から、再沈法により含フッ素ポリマーを取り出し、充分減圧および乾燥させることにより白色固体として離離した。¹H-NMR、¹⁹F-NMR元素分析によりえられた含フッ素ポリマーを分析したところ、TFE/IB/HBVE=44/34/15/7モルからなる共重合体であった。DTGA分析による1%熱分解温

度は220°C、DSC分析においては結晶融点はなかった。

【0131】実施例1

(1) 基材の前処理

150×35×0.5 (mm) (厚さ0.5 mm) の純アルミニウム板 (A1050P) を用いアセトンにより脱脂した。

【0132】(2)塗布(ティップ法)

製造例1で得たヒドロキシル基含有PFAの水性分散液に上記アルミニウム板を浸漬、引き上げ速度30mm/minにて引き上げ、ウェット塗膜を形成した。

【0133】(3)焼成

(2)で得たウェット塗膜を室温にて風乾し、380°Cで15分間焼成し、アルミニウム上に薄い被膜として含フッ素ポリマーからなる層を設けた構造体を得た。

【0134】(4)評価

①含フッ素ポリマーからなる層の厚さの観測

AFM装置(セイコー電子(株) SPI3800)にて含フッ素ポリマーからなる層の膜厚を測定した。

【0135】②含フッ素ポリマーからなる層の赤外線透過率の測定

上記(3)で得た構造体の一部分を切断し、5%希塩酸に浸し、アルミニウム板を完全に溶かし、フィルム状の被膜(含フッ素ポリマーからなる層)を単離した。えられた被膜をFT-IR装置にて400~4000cm⁻¹の範囲での平均透過率を測定した。

【0136】③対水接触角

接触角計で室温にて(3)で得た構造体表面の対水接触角を測定した。

【0137】④耐摩耗性試験

ラビンテスター(大平理化工業(株)製)にて綿布(ASAHI CHEMICAL製BEMCOT(登録商標) M-3)を用い250g/cm²の荷重で前記構造体表面を1000往復摩擦した後の対水接触角を測定した。

【0138】⑤耐熱性試験

前記構造体を300°Cに設定した熱風乾燥器に入れ、100時間後取り出し、室温に冷却後、対水接触角を測定した。

【0139】⑥耐熱水性試験

前記構造体を98°Cの熱水に100時間浸漬させた後、外観変化を観察した。さらに変化のないものは、対水接触角を測定した。

【0140】①~⑥の測定結果を表1に示す。

【0141】実施例2

引き上げ速度を30mm/minから100mm/minに速くしてティップ塗装した以外は実施例1と同様にしてヒドロキシル基含有PFAとアルミニウムの構造体を作製し、評価を行った。結果を表1に示す。

【0142】実施例3

(1) 基材の前処理

実施例1と同様に行った。

【0143】(2)塗布

製造例4で得たヒドロキシル基含有PFAの塗料用水性分散体を10ミルアブリケーターを用いてアルミニウム板上に塗布し、ウェット塗膜を得た。

【0144】(3)焼成

(2)で得たウェット塗膜を風乾後、400°Cで5分間焼成し、構造体を得た。

【0145】(4)評価

渦電流膜厚計を用いて被膜(含フッ素ポリマーからなる層)の膜厚を測定した以外は実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0146】比較例1

製造例1で得たヒドロキシル基を有するPFAの水性分散体にかえて、製造例3で得た官能基を有しないPFAの水性分散体を用いた以外は、実施例1と同様にした、構造体の作製および評価を行った。結果を表1に示す。

【0147】比較例2

(1) 基材の前処理

実施例1と同様に行った。

【0148】(2)塗布(粉体静電塗装)

製造例6でえたヒドロキシル基を有するPFA粉体塗料を、静電粉体塗装機(岩田塗装(株)製GX3300型)を用い、室温で印加電圧40kVで静電塗装した。

【0149】(3)焼成

塗装板を330°Cで15分間焼成し構造体を得た。

【0150】(4)評価

実施例3と同様に行った。

【0151】比較例3

(1) 基材の前処理

実施例1と同様に行った。

【0152】(2)塗布

製造例8で得た含フッ素ポリマー(4.5%酢酸ブチル溶液)を酢酸ブチルでポリマー濃度20%に希釈した。上記20%溶液を10ミルのアブリケーターを用いてアルミニウム板上に塗布した。

【0153】(3)焼成

(2)で得た塗板を120°Cで15分間焼成し、構造体を得た。

【0154】(4)評価

実施例3と同様に行った。

【0155】比較例4

製造例7で得たヒドロキシル基含有PFAの50μmのフィルムの赤外線透過率のみを実施例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0156】比較例5

(1) 基材の前処理

実施例1と同様に行った。

【0157】(2)塗布

上記アルミニウム板上にフッ素樹脂塗料用プライマー（ダイキン工業（株）製、ポリフロンT F EエナメルE K 1959 DGN）をスプレーにて塗布し、100°Cで10分間焼成した。その上にPFA粉体塗料（ダイキン工業（株）製、ネオフロンPFA粉体塗料、ACX-31）を用い比較例2と同様にして静電塗装を行った。

【0158】(3) 焼成
380°Cで20分間焼成した。

【0159】(4) 結果

プライマーを塗布した時点で、塗板がかぶ色化し、透明性を有さなかった。その結果、アルミニウム板自体が光沢を完全に失ってしまい、含フッ素ポリマーからなる層が目的とする赤外線透過性をもたず構造体も反射性を全くもたないものとなった。

【0160】

【表1】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
基材	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	純アルミニウム	—
含フッ素ポリマー層	OH基含有PFA	OH基含有PFA	OH基含有PFA	PFA	OH基含有PFA	製造例8のポリマー	OH基含有PFAフィルム
被覆の方法	ディップ法(10mm/min)	ディップ法(100mm/min)	アブリケーター	ディップ法(10mm/min)	粉体静電塗装	アブリケーター	—
含フッ素ポリマー層の外観	透明	透明	透明	半透明	透明	透明	透明
含フッ素ポリマー層の厚さ(μm)	0.082	0.17	3.0	0.40	12	2.0	50
含フッ素ポリマー層の赤外線透過率(%)	98以上	98以上	92.8	97.0	80.5	—	51.1
対水接触角(度)	112	110	115	115	110	90	—
摩擦試験後の対水接触角(度)	105	108	115	40 (100往復目)	110	90	—
耐熱性試験後の対水接触角(度)	120	120	120	116	115	黄変、発泡	—
耐热水性試験後の対水接触角(度)	104	109	116	剥離	107	剥離	—

【0161】実施例4～6

(1) 基材の前処理

SUS430ブライトアニール板を用いて、トルエン脱脂、アセトン洗浄、水洗後、アルカリ混浴(NaCO₃ 60g/リットル+NaOH 20g/リットル)に浸し、20分間脱脂したのち、純水で洗浄、乾燥した。

【0162】(2) 塗布、(3) 焼成

上記基材を用いた以外は、実施例4は実施例1と同様に、実施例5は実施例2と同様に、実施例6は実施例3と同様に塗布および焼成を行い、構造体を得た。

【0163】(4) 評価

①被膜の厚さの測定

実施例4、5は実施例1と同様に、実施例6は実施例3と同様に行なった。

【0164】②対水接触角、③耐摩耗試験、④耐热水性試験および⑤耐热水性試験については実施例1と同様にして行った。

【0165】⑥赤外線反射率の測定

(i) FTIR装置1760 X型(バーキンエルマー社製)に正反射装置を取り付け、空气中で試験板に対して

入射角45度での反射率を測定した。4000～400cm⁻¹の範囲の積分平均反射率をアルミ蒸着板を標準とした相対反射率で測定した。

【0166】(ii) FTIR装置IFS-120HR(Bruker社製)に正反射装置を取り付け、真空中で入射角11度での反射率を測定した。4000～400cm⁻¹の範囲の積分平均反射率を金蒸着板を標準とした相対反射率で測定した。

【0167】結果を表2に示す。

【0168】比較例6

基材を実施例4記載のSUS板にかえた以外は比較例1と同様にして構造体を作製し、得られた構造体を実施例4と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0169】比較例7

基材を実施例4記載のSUS板にかえた以外は比較例2と同様にして構造体を作製し、得られた構造体を実施例3と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0170】比較例8

実施例4と同様に前処理したSUS板の赤外線反射率を実施例4と同様にして測定した。結果を表2に示す。

【0171】

【表2】

表 2

	実施例4 SUS430BA	実施例5 SUS430BA	実施例6 SUS430BA	比較例6 PFA	比較例7 OH基含有 PFA	比較例8 SUS430BA
含フッ素ポリマー層	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	OH基含有 PFA	PFA	OH基含有 PFA	—
被覆の方法	ディップ法 (10mm/min)	ディップ法 (100mm/min)	アブリケーター	ディップ法 (10mm/min)	粉体靜電塗装	—
含フッ素ポリマー層 の外観	透明	透明	透明	半透明	透明	—
含フッ素ポリマー層 の厚さ(μm)	0.08	0.18	3.2	0.3	11	—
対水接触角(度)	110	112	115	115	112	—
摩耗試験後の 対水接触角(度)	104	108	110	40 (100往復目)	112	—
耐熱性試験後の 対水接触角(度)	120	120	120	118	117	—
耐熱水性試験後の 対水接触角(度)	104	106	110	耐熱	115	—
赤外線反射率(%) (i)45度正反射率 (ii)11度正反射率	88 85	87 86	61 —	80 —	37 —	88 85

【0172】

【発明の効果】本発明によれば、熱を反射させることができ、かつ反射効率を損なうことなく耐熱性、非粘着

性、防汚性、耐薬品性、耐候性などをもつ構造体を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 久米川 昌浩
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 4F100 AB01A AB04A AB10A AK17B
AT00A BA02 JA04B JB01
JD10B JJ03B JK14B JL06
JL09 JL13 JN06A YY00B